Über die Reduction

von

Amarin und Furfurin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Friedrich - Alexanders - Universität Erlangen

vorgelegt von

Gustav Grossmann

aus Ahlden a. d. Aller.

(Prov. Hannover).

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1890.

Über die Reduction

von

Amarin und Furfurin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Friedrich - Alexanders - Universität Erlangen

vorgelegt von

Gustav Grossmann

aus Ahlden a. d. Aller.

(Prov. Hannover).

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1890.

Dem Andenken seines Vaters,

sowie

seiner lieben Mutter

in dankbarer Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Geschichte des Amarins.

Die Geschichte des Amarins und seiner Derivate zerfällt in zwei Abschnitte. Der erste umfasst mehrere Einzelbeobachtungen über Entdeckung, Darstellung und Eigenschaften des Amarins, von 1844—1859. Der zweite Abschnitt, der vom ersten durch mehrere Jahre getrennt ist, in denen über diesen Gegenstand nicht gearbeitet wurde, reicht vom Jahre 1873 bis in die letzten Jahre und umfasst die zahlreichen Versuche zur Aufklärung der Constitution des Amarins.

Das Amarin wurde zuerst im Jahre 1844 von Laurent[1]) dargestellt durch Einwirkung von Alkohol und Ammoniak auf Benzaldehyd. Laurent erhielt es in farblosen Nadeln und charakterisierte es als eine einsäurige Base. Im Jahre 1845 erhielt Fownes[2]), der von der Laurent'schen Arbeit keine Kenntnis hatte, durch Kochen von Hydrobenzamid mit Kalilösung Amarin (dem er den Namen Benzolin gab). Durch trockene Destillation erhielt er daraus kleine Mengen von Lophin, dem Oxydationsprodukt des Amarins.

Anmerkung: Die im Text befindlichen Ziffern beziehen sich auf das Seite 27 befindliche Litteratur-Verzeichnis.

C. Bertagnini[3]) stellte dann im Jahre 1853 das Amarin dar durch längeres Erhitzen von Hydrobenzamid auf 120—130°. Er reinigte es vermittelst des salzsauren Salzes. Analog stellte er aus Furfuramid die Base Furfurin dar.

Schliesslich ist noch eine Darstellung des Amarins aus dem Jahre 1855 zu erwähnen. A. Gössmann[4]) erhielt durch trockene Destillation von saurem schwefligsaurem Benzaldehydammoniak mit Kalkhydrat Amarin und Lophin.

Natürlich wurden schon frühzeitig Untersuchungen angestellt, um den Unterschied in der Constitution des Amarins und des Hydrobenzamids klarzulegen. A. Borodine, der sich i. J. 1858 zuerst hiermit beschäftigte, erhielt[5]) durch Einwirkung von Jodäthyl auf Hydrobenzamid das jodwasserstoffsaure Salz einer Ammoniumbase, dagegen durch Einwirkung auf Amarin einen Körper von der Zusammensetzung eines jodwasserstoffsauren Diaethylamarins. Er gab demgemäss dem Hydrobenzamid die Formel $N_2 (C_7H_6)_3$ und dem Amarin $N\begin{cases}H_2\\N(C_7H_5)_3H.\end{cases}$

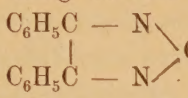
Um dann weiter die Frage zu entscheiden, ob das Amarin als Amid- oder Imidbase zu betrachten sei, nahm Borodine 1873 diese Untersuchungen wieder auf und studierte die Salpetrigsäure-Derivate des Amarins. Seine Versuche[6]) führten ihn zu einem Nitrosoamarin und damit zu der Annahme, dass Amarin eine Imidbase sei, denn als Amidbase hätte es einen Diazokörper liefern müssen.

Im Jahre 1880 erhielten E. Fischer und H. Troschke[7]) durch vorsichtiges Behandeln von Amarin mit Chromsäure Lophin. Letzteres zerfiel durch weitere Oxydation in Benzamid und Dibenzamid:

$$C_{21}H_{16}N_2 + H_2O + 2\,O = C_6H_5CONH_2 + (C_6H_5CO)_2NH.$$

Denselben Zerfall hatte Radziszewsky[8]) kurze Zeit vorher auch durch Kaliumpermanganat bewirkt.

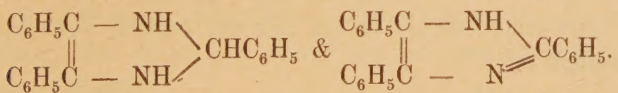
Fischer und Troschke ziehen aus ihren Versuchen den Schluss, dass das Lophin und Amarin 3 intakte Phenylgruppen enthalten, und dass man es in beiden wahrscheinlich mit einem geschlossenen Ring zu thun habe, veranschaulicht durch das Schema



Im Jahre 1880 stellten Ad. Claus und Elbs[9]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amarin Methylamarinmethyljodid dar und aus letzterem mit alkoholischer Kalilauge das Dimethylamarin. Bei den Salzen des letztern zeigte sich die interessante Thatsache, dass das mit JH aus der Base erhaltene Salz nicht identisch ist mit dem isomeren Methylamarinmethyljodid, dem Körper von dem sie ausgegangen waren.

Ein weiterer Beitrag zur Erforschung der Constitution des Amarins wurde 1882 von Fr. R. Japp und Robinson[10]) geliefert, indem sie synthetisch, durch Einwirkung von Oxybenzaldehyd auf Ammoniak und Benzil, ein Oxylophin darstellten, das sie mit Zinkstaub in Lophin überführen konnten.

Sie gaben infolgedessen dem Amarin und Lophin folgende Formeln:

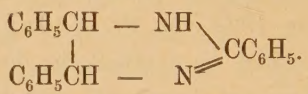


Diesen Formeln wurden von Radziszewsky[11]) andere entgegengestellt. Er hatte aus Benzoin, Benzaldehyd und Ammoniak Amarin erhalten und aus Benzil, Benzaldehyd und Ammoniak Lophin, ein Prozess, der dem von Japp gleicht, der aber in seinem Verlaufe von Radziszewsky anders ausgelegt wurde. Die Bildung von Benzoësäure beim Erhitzen von Lophin mit JH, die Japp[12]) nachwies, schloss jedoch die von Radziszewsky aufge-

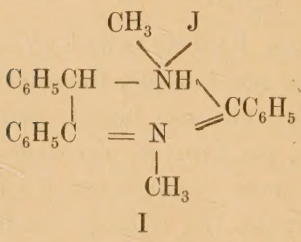
stellte Formel aus, sprach vielmehr für die Formel von Japp.

Inzwischen war im Jahre 1882 wieder eine Arbeit von Claus erschienen. Claus[13]) hatte gefunden, dass bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Dimethylamarin keine einfache Addition eines Halogenalkyles stattfindet, sondern dass zugleich Substitution eines Alkylrestes eintritt; er erhielt den Körper $C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2OCH_3Cl$ Hydrodimethylamarinmethylchlorid. Durch Kalilauge erhielt er hieraus die Base, das Hydrotrimethylamarin $C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O$. Auch hier zeigte es sich, dass das salzsaure Salz dieser Base verschieden ist von dem ursprünglichen Körper, dem isomeren Hydrodimethylamarinmethylchlorid.

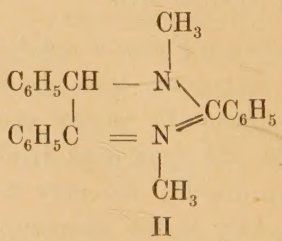
Diese Resultate führten Claus unter Zugrundelegung des von E. Fischer angegebenen Schemas zu folgender Strukturformel des Amarins:



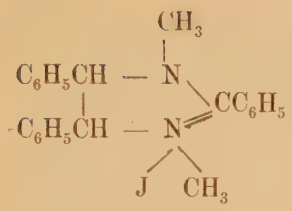
Für das aus Amarin und Methyljodid erhaltene Methylamarinmethyljodid nimmt Claus dann Formel I, für das aus diesem Körper durch Abspaltung von JH gewonnene Dimethylamarin Formel II und für das jodwasserstoffsaure Salz des letztern Formel III an, woraus auch der Unterschied dieses Salzes mit der erstern Verbindung ersichtlich ist.



I



II



III.

Die Formel II des Dimethylamarins erklärt auch die Nichtoxydierbarkeit desselben zu Dimethyllophin, was Claus nachwies, da ja von den zwei zu oxydierenden Wasserstoffatomen eins durch Methyl ersetzt ist.

Im folgenden Jahre stellten Claus und Elbs[14]) Amarinsilber dar, ein Amarin, in dem das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Silber ersetzt ist, und hieraus mit Halogenalkyl Monoalkylamarine.

Die grosse Beständigkeit des Amarins gegen Chromsäure veranlasste 1885 Ad. Claus und C. Witt[15]) Salpetersäure auf Amarin einwirken zu lassen. Sie erhielten dabei salpetersaures Dinitroamarin. Der Umstand, dass der dritte im Amarin enthaltene Benzolkern nicht nitriert wurde, sprach zu Gunsten der Amarinformel, in der zwei Benzolkerne symmetrisch, der dritte aber verschieden von ihnen erscheint.

Hier sei auch eine allotrope Modification des Amarins erwähnt, die Claus[16]) beim Kochen von Amarin mit Wasser erhielt.

Im Jahre 1885 setzten dann Claus und Kohlstock[17]) und Claus und Scherbel[18]) die Untersuchungen über die Einwirkung von Amarinsilber auf Halogenalkyle fort.

Durch Einwirkung von Säurechloriden, z. B. C_6H_5COCl erhielten Claus und Scherbel Monobenzoylamarin, das mit Benzoylchlorid Benzoylamarinbenzoylchlorid gab. Aus diesem Körper ging beim Kochen mit Alkohol das Dibenzoylamarin hervor, welches schon Bahrmann[19]) 1883

direkt aus Amarin und Benzoylchlorid dargestellt. Benzoylamarin und Benzylchlorid lieferten Benzoylamarinbenzylchlorid, welches mit Kali Benzylbenzoylamarin gab. Beide Körper waren verschieden von dem aus Benzylamarin und Benzoylchlorid erhaltenen Benzylamarinbenzoylchlorid und dem hieraus hervorgehenden Benzoylbenzylamarin.

Die Verschiedenheit dieser und ähnlicher schon früher erwähnter isomerer Körper schloss die von Japp aufgestellte Amarinformel (mit den zwei Stickstoff-Atomen als symmetrische Imidgruppen) aus, da sie für diese Isomerien keine einfache Erklärung gab. Wohl aber ist das der Fall mit der von Claus aufgestellten Formel, wie Claus das ausführlich in seiner Veröffentlichung nachweist.

Im Jahre 1886/87 wurde sodann im hiesigen Laboratorium nach der von O. Fischer[20]) aufgefundenen Methode (Überführung von Benzylidenanilin in Benzylanilin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol) Hydrobenzamid reduciert[21]), wobei Mono- und Dibenzylamin entsteht.

Im Anschluss hieran reducierte Zaunschirm[22]) Amarin und erhielt einen eigentümlichen Körper $C_{28}H_{24}N_2$, der beim Kochen mit Säuren Benzaldehyd abspaltet. Da Zaunschirm hiermit die Untersuchung abbrach, beauftragte mich Herr Professor O. Fischer diese Verhältnisse etwas genauer zu studieren.

Experimenteller Teil.

I. Amarin.

Reduktion des Amarins.

Das Amarin wurde nach der Methode von Bertagnini[3]) dargestellt. Nach der kurzen Angabe von Zaunschirm ausgeführte Reduktionen des Amarins ergaben schlechte Resultate. Die beste Ausbeute erhielt ich bei folgenden Verhältnissen. 10 gr Amarin werden mit 75 gr absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man trägt nun während des Kochens nach und nach 5 gr Natrium in Scheiben durch den Kühler ein. Ist $^2/_3$ des Natriums eingetragen, so wird die Einwirkung wegen des gebildeten Natriumalkoholates eine schwache. Man setzt nochmals 50 gr Alkohol zu und trägt den Rest des Natriums ein; unter Umrühren giesst man dann in 400 gr Wasser. Die sich hierbei abscheidende zähe, gelbe Masse wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Nach einigen Stunden kristallisiert der Körper $C_{28}H_{24}N_2$ in weissen Prismen aus, die durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt höchstens 18—20% des angewandten Amarins. Diese geringe Ausbeute erklärt sich daraus, dass ein grosser Teil des Amarins unverändert neben viel Harz in der Mutterlauge sich vorfindet. Hierauf ist auch wohl der Umstand zurückzuführen, dass Zaunschirm glaubt, ausser jenem Körper noch eine Base erhalten zu haben, deren Platin-

salz 18,3% Pt enthalte. Es dürfte dies wohl Amarin gewesen sein.

Besonders ist darauf zu achten, dass die Amarinlösung während des Eintragens des Natriums stets siedet. Die Ausbeute wird auch nicht besser, wenn man mehr Natrium anwendet oder den Äthylalkohol durch Amylalkohol ersetzt.

Der gewonnene Körper zeigt umkristallisiert den Schmp. 164°. Es ist schwer löslich in Äther, Alkohol, Ligroin, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die von Zaunschirm angegebene Zusammensetzung $C_{28}H_{24}N_2$ fand ich bestätigt. Über die Constitution dieses Körpers folgen unten nähere Angaben.

Das Rohprodukt zeigt die Reaktion, mit conc. Schwefelsäure sich rot zu färben, eine Eigenschaft, welche die Substanz beim Umkristallisieren verliert, und also durch eine Beimengung eines andern Körpers hervorgebracht wird. Es gelang jedoch nicht, denselben zu isolieren.

Stilbendiamin (Diphenyläthylendiamin).

Kocht man den Körper $C_{28}H_{24}N_2$ mit verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt er in Benzaldehyd und eine Base. Nachdem das Bittermandelöl mit Wasserdampf übergetrieben war, wurde die klare, saure Lösung mit Natronlauge versetzt, und die abgeschiedene Base mit Äther extrahiert und letzterer verdampft. Die Base kristallisiert aus heissem Wasser oder Äther in weissen Prismen vom Schmp. 120—121°. Sie ist ferner löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol; die Lösung in Benzol erstarrt beim Erkalten gelatineartig und scheidet bald Blättchen ab.

Die Zusammensetzung ist schon von Zaunschirm festgestellt. Ich fand folgende übereinstimmende Werte.

0,2090 gr Substanz gaben 0,6089 gr CO_2 u. 0,1465 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$
C 79,42	79,24%
H 7,79	7,55%
N 13,3	13,2%.

Eine quantitative Bestimmung ergab, dass 10 gr des Ausgangskörpers 4 gr Benzaldehyd und ca. 5 gr der Base lieferten. Es hatte sich also der Körper $C_{28}H_{24}N_2$ unter H_2O-Aufnahme glatt gespalten nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{24}N_2 + 2\ H_2O = 2\ C_6H_5COH + C_{14}H_{16}N_2.$$

In schwefelsaurer Lösung entwickelt die Base mit salpetrigs. Natron Stickstoff; es ist also eine primäre Amidobase. Aus ihrer Gewinnung aus Amarin müssen wir annehmen, dass sie 2 intakte Phenylgruppen und aus der Zusammensetzung ihrer Salze, dass sie 2 Amidogruppen enthält. Ihre Constitutionsformel ist demgemäss

$$\begin{matrix} C_6H_5CH - NH_2 \\ | \\ C_6H_5CH - NH_2 \end{matrix} = \text{Stilbendiamin.}$$

Um dieselbe zu bestätigen, wurde die Molekulargrösse bestimmt. Die Base destilliert nicht unzersetzt; daher gab auch eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer's Methode im Bleibade ein zu niedriges Mol.-Gew. Dagegen gab die Raoult'sche Methode in Eisessig-Lösung genügende Werte für das Mol.-Gew. 212, entsprechend der Formel $C_{14}H_{16}N_2$:

Stilbendiamin	Eisessig	Prozentgehalt	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew.
1) 0,0827 gr	15,78 gr	0,524	0,10°	204,4
2) 0,1775 gr	15,78 gr	1,125	0,21°	208,9.

Versuche, Stilbendiamin synthetisch darzustellen, haben noch zu keinem befriedigenden Resultate geführt.

Zunächst versuchte ich es darzustellen aus dem α-Benzildioxim durch Reduktion mit Natriumamalgam nach der Methode von Goldschmidt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = NOH \\ | \\ C_6H_5C = NOH \end{array} + 8\,H = \begin{array}{l} C_6H_5CH - NH_2 \\ | \\ C_6H_5CH - NH_2 \end{array} + 2\,H_2O.$$

Das α-Benzildioxim wurde dargestellt nach V. Meyer und K. Auwers[23]). Da dasselbe in Alkohol sehr wenig löslich ist, so ist auch die Einwirkung des Natriumamalgams eine sehr schwache. Ich erhielt als Reduktionsprodukt eine sehr geringe Menge einer weissen Substanz. Die Identität mit Stilbendiamin wies ich nach durch Überführung in das charakteristische Condensationsprodukt mit Salicylaldehyd (siehe später). Es hatte sich also in geringer Menge Stilbendiamin gebildet.

Dagegen ergaben Versuche, Stilbendiamin durch Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak auf Hydrobenzoïn darzustellen, kein Resultat.

Das Stilbendiamin ist identisch mit einer im Jahre 1859 von Müller und Limpricht[24]) aus Blausäure-haltigem Bittermandelöl und Ammoniak dargestellten Base. Sie geben für dieselbe schon den Schmp. 121° und die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2$ an. Durch genauen Vergleich dieser Substanz mit Stilbendiamin, insbesondere durch die charakteristischen Condensationsprodukte mit Salicylaldehyd und Benzaldehyd, habe ich die Identität sicher nachgewiesen.

Salze des Stilbendiamins.

Das salzsaure Stilbendiamin scheidet sich, wenn man die Base in kochendem Wasser löst und mit Salzsäure versetzt, beim Erkalten in weissen Krystallen aus. Es ist in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer löslich. Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$. 2 HCl
25,55 % HCl	25,61 % HCl.

Das Platindoppelsalz entsteht, wenn man eine conc.

wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit einer conc. Lösung von Platinchlorid versetzt. Es bildet gelbe, blätterförmige Kristalle.

Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_{16}N_2 . 2\ HCl)\ PtCl_4$
31,57 % Pt	31,27 % Pt.

Das Stilbendiamin bildet wie alle Amidobasen Verbindungen mit Säure-Anhydriden, Säurechloriden und Aldehyden, von denen ich hier einige folgen lasse.

Diacetylstilbendiamin.

In einem Kölbchen wird Stilbendiamin mit Essigsäure-Anhydrid übergossen und beides gemischt. Die Masse erwärmt sich sofort: ein Zeichen, dass die Reaktion schon in der Kälte eintritt. Zur Beendigung der Reaktion kocht man noch kurze Zeit und giesst dann in Wasser. Es scheidet sich hierbei eine graugelbe Masse ab, die abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wird. Aus Eisessig umkristallisiert erhält man sie in kleinen, weissen Nadeln.

Das Diacetylstilbendiamin ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin; in heissem Alkohol spurenweiss; in heissem Eisessig schwer löslich. Es destilliert in kleinen Mengen unzersetzt und schmilzt über 360°.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - NH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5CH - NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3CO \\ \quad\quad \diagdown O = \\ CH_3CO \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - NH - COCH_3 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5CH - NH - COCH_3 \end{array} + H_2O.$$

Die Analyse ergab:

0,2012 gr Substanz lieferten 0,5345 gr $CO_2 = 72,45\ \%$ C und 0,1290 gr $H_2O = 7,12\ \%$ H. 0,2174 gr gaben 17,8 ccm Stickstoff bei 737 mm Druck und einer Temperatur von 16° entsprechend 9,22 % N.

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2$
C 72,45	72,97 %
H 7,12	6,75 %
N 9,25	9,45 %.

Dibenzoylstilbendiamin.

Dieses ausserordentlich schwer lösliche Produkt wird durch kurzes Erwärmen der Base mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade gewonnen. Um die erhaltene feste Masse vom überschüssigen Benzoylchlorid zu reinigen, kocht man sie mehrere Male mit Wasser aus, dann noch 1—2 Mal mit verdünnter Natronlauge, um etwa gebildetes salzsaures Stilbendiamin zu zersetzen und zu entfernen, und zuletzt mit Alkohol.

Das Dibenzoylstilbendiamin ist in allen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich oder äusserst wenig löslich. Es ist unlöslich in Äthyl-, Methylalkohol, Äther, Ligroin, CS_2; spurenweis löslich in Benzol, Aceton, Eisessig. Rein wird es dargestellt durch Sublimation in einem Porzellantiegel, wobei allerdings ein Teil verkohlt. Schmp. über 360°.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - NH - COC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CH - NH - COC_6H_5 \end{array}$$

0,1499 gr Substanz lieferten 0,4412 gr $CO_2 = 80{,}25\ \%$ C und 0,0814 gr $H_2O = 6{,}03\ \%$ H.

Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_2$
C 80,25	80,0 %
H 6,03	5,71 %.

Condensation mit Phtalsäureanhydrid.

Stilbendiamin und Phtalsäureanhydrid vereinigen sich, wenn man molekulare Mengen in Alkohol löst und kurze Zeit kocht. Beim Erkalten erhält man eine aus mikrosko-

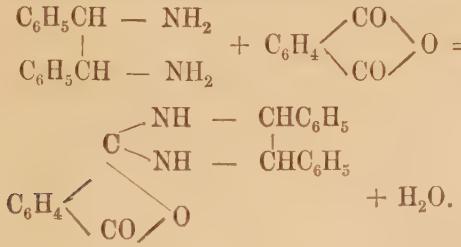
pischen Kristallen bestehende Substanz, die mit heissem Alkohol ausgewaschen wird. Der Körper ist in Alkohol fast unslöslich; in Äther, Benzol und Chloroform unlöslich. Er schmilzt bei 213° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde die Substanz über conc. H_2SO_4 im Vakuum getrocknet, da sie beim Erhitzen auf 100° sich gelb färbte und kein genaues Resultat mehr gab. Sie kristallisiert mit $^1/_2$ Mol. Wasser.

0,1416 gr Substanz gaben 0,3886 gr CO_2 = 74,84 % C und 0,0743 gr H_2O = 5,83 % H. 0,1473 gr gaben 10,75 ccm N bei 747 mm Druck und 22° = 8,12 % N.

Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_2 + {}^1/_2$ aq
C 74,84	75,21 %
H 5,83	5,41 %
N 8,12	7,97 %

Es wirkt also 1 Mol. des Diamins auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt ein:



Stilbendiamin und Benzaldehyd.

1) Dibenzylidenstilbendiamin.

Gleiche Teile Stilbendiamin und Benzaldehyd im Kölbchen zusammengebracht, erwärmen sich schon beim Vermischen lebhaft unter Wasserabspaltung. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaktion beendet. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Brei gelblicher Kristalle. Wäscht man denselben mit wenig Alkohol, so

hinterbleiben rein weisse Kristalle (Prismen), vom Schmp. 163—164°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus heissem Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 164°. Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Benzol und CS_2.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1887 gr Substanz gaben 0,5987 gr CO_2 und 0,1058 gr H_2O, entsprechend 86,53 % C und 6,23 % H.

0,2083 gr gaben 13,25 ccm N bei 17° und 746,5 mm Druck, entsprechend 7,24 % N.

Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_4$
C 86,53	86,59 %
H 6,23	6,18 %
N 7,24	7,21 %

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - NH_2 \\ \quad | \\ C_6H_5CH - NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} HOCC_6H_5 \\ HOCC_6H_5 \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - N = CHC_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5CH - N = CHC_6H_5 \end{array} + 2\ H_2O$$

Dieser Körper, das Dibenzylidenstilbendiamin, dessen Constitution durch obige Darstellung klar gelegt, ist identisch mit dem Reduktionsprodukt des Amarins. Während die Bildung des Stilbendiamins bei der neuerdings angenommenen Struktur des Amarins nichts Auffallendes bietet, bleibt jedoch die Bildung dieser Verbindung $C_{28}H_{24}N_4$ aus dem Amarin $C_{21}H_{18}N_2$ zur Zeit rätselhaft, um so mehr als das Amarin nicht etwa ein grösseres Molekül besitzt, da ich nach der Raoult'schen Methode in Eisessig das Molekül $C_{21}H_{18}N_2$ bestätigt fand. Rätselhaft ist auch, wie bei der Reduktion eine Benzyliden-Verbindung entstehen kann.

2) Ditolanazotid (Tetraphenylpiperazin).

Erhitzt man Stilbendiamin und Benzaldehyd bis zum Sieden des Aldehyds, so wird das jedenfalls zuerst gebil-

dete Dibenzylidenstilbendiamin weiter zersetzt und man erhält nach dem Erkalten eine gelbe, zähe Masse. Dieselbe, in kochendem Alkohol gelöst, setzt beim Erkalten kleine, weisse Nadeln in geringer Menge ab, die durch eine rote Reaktion mit conc. Schwefelsäure ausgezeichnet sind. Zur Darstellung dieser Substanz wurde Stilbendiamin mit überschüssigem Benzaldehyd und wenig abs. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 180—200° während etwa 10 Stunden erhitzt. Das Rohr enthält dann eine gelbrote Flüssigkeit, welche zuweilen schon beim Erkalten im Rohr Kristalle abscheidet. Es öffnet sich ohne Druck. Die Flüssigkeit scheidet bald nach dem Herausnehmen aus dem Rohr Kristalle ab. Aus Alkoholbenzol umkristallisiert wurden kleine, weisse Nadeln erhalten vom Schmp. 246—247°.

In gleicher Weise erhält man den Körper auch, wenn man Dibenzylidenstilbendiamin mit etwas Benzaldehyd mischt und das Gemisch auf höhere Temperatur erhitzt. Auf Zusatz von Alkohol scheiden sich dann ebenfalls jene Nadeln ab.

Die Substanz ist in Alkokol und Äther schwer löslich, leicht in Benzol und Chloroform. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit intensivroter Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dieser Lösung der Körper wieder unzersetzt ab.

Analyse:

0,1338 gr Substanz lieferten 0,4285 gr CO_2 = 87,33 % C und 0,0656 gr H_2O = 5,45 % H.

0,1407 gr gaben 8,75 ccm N bei 20° und 743 mm Druck, entsprechend 6,95 % Stickstoff.

Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2$
C 87,33	87,50 %
H 5,45	5,21 %
N 6,95	7,29 %.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften weisen

darauf hin, dass dieser Körper identisch ist mit einer im Jahre 1865 von Erdmann[25]) aus Benzoïn und Ammoniak dargestellten Verbindung, für die derselbe die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N$ fand, und die er Benzoïnimid nannte. Japp und Wilson[26]) zeigten im Jahre 1886, dass der Körper $C_{28}H_{20}N_2$ zusammengesetzt sei. Sie nennen ihn Ditolanazotid. Als Constitutionsformel nehmen sie einen geschlossenen Ring an, ausgedrückt durch das Schema:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C - N - CC_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5C - N - CC_6H_5, \end{array}$$

in welchem sie jedoch die Verteilung der letzten Affinitäten unentschieden lassen. Nach obiger Darstellung des Körpers aus Stilbendiamin und Benzaldehyd resp. aus Dibenzylidenstilbendiamin ist die Constitution völlig klar:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - N = CHC_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5CH - N = CHC_6H_5 \end{array} \quad \text{gibt} \quad \begin{array}{l} C_6H_5C - N = CC_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5C - N = CC_6H_5 \end{array}$$

Dibenzylidenstilbendiamin. Ditolanazotid.

Hiernach ist also die Substanz als Tetraphenylpiperazin zu bezeichnen. Bei der Darstellung des Dibenzylidenstilbendiamins aus Amarin entsteht, wie es scheint, immer etwas von diesem Tetraphenylpiperazin, da sich, wie früher bemerkt, das Rohprodukt mit conc. Schwefelsäure rot färbt. Diese Annahme ist nach obiger Darstellung wohl berechtigt.

Dibenzylstilbendiamin.

Wie schon bemerkt, musste es auffallend erscheinen, dass bei der Reduktion von Amarin eine Benzyliden-Verbindung entsteht, also unter Umständen unter denen, wie O. Fischer[27]) gefunden, Benzyliden-Verbindungen zu Benzyl-Verbindungen reduciert werden. Interessant ist nun, dass das Dibenzylidenstilbendiamin für sich allein mit Al-

kohol und Natrium behandelt glatt das beständige Dibenzylstilbendiamin giebt.

Ich löste Dibenzylidenstilbendiamin in siedendem Alkohol und trug solange Natrium ein, bis eine dicke Lösung entstanden war, aus der Wasser dann einen gelblichen, voluminösen Körper abschied. Aus heissem Benzol umkristallisiert wurden schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 153° erhalten. Das Dibenzylstilbendiamin ist schwer löslich in kaltem Alhohol und Äther, löslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit Säuren zersetzt es sich nicht.

Formel: $C_6H_5CH - NH - CH_2C_6H_5$
$C_6H_5CH - NH - CH_2C_6H_5$.

Analyse: 0,1376 gr Substanz lieferten 0,4333 gr CO_2 = 85,8 % C und 0,0935 gr H_2O = 7,54 % H.

Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{28}N_2$
C 85,8	85,71 %
H 7,54	7,14 %.

Stilbendiamin und m-Nitrobenzaldehyd.

Kocht man einen Teil des Diamins mit $1^1/_2$ Teilen m-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung einige Zeit, so scheiden sich beim Erkalten in der Lösung gelbe Nadeln oder Prismen ab, die mit warmem Alkohol ausgewaschen werden. Aus Alkohol umkristallisiert, wird der Körper rein weiss vom Schmp. 159—161° erhalten.

Das m-Nitrobenzyliden-Stilbendiamin ist unlöslich in Wasser, Äther und kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform.

Es hat die Formel: $C_6H_5CH - N = CHC_6H_4NO_2$
$C_6H_5CH - N = CHC_6H_4NO_2$.

0,1404 gr Substanz gaben 0,3613 gr CO_2 = 70,18 % C und 0,0653 gr H_2O = 5,17 % H.

0,1385 gr gaben 14,25 ccm N bei 18° und 744 mm Druck = 11,62 % N.

Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{22}N_4O_4$
C 70,18	70,29 %
H 5,17	4,60 %
N 11,62	11,71 %.

Stilbendiamin und Salicylaldehyd.

Stilbendiamin (1 Mol.) und Salicylaldehyd (2 Mol.) zusammengebracht, vereinigen sich leicht unter Wasserabspaltung. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade erstarrt die Masse zu einem harten, gelben Kristallbrei. Man kocht denselben mit Alkohol aus und erhält beim Erkalten glänzende, gelbe, vier- oder sechseckige Blättchen oder Tafeln vom Schmp. 205°. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Äther.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1640 gr Substanz gaben 0,4830 gr CO_2 = 80,3 % C und 0,0918 gr H_2O = 6,21 % H.

0,1887 gr lieferten 10,5 ccm N bei 8° und 745 mm Druck = 6,59 % N.

Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_2$.
C 80,3	80,0 %
H 6,21	5,71 %
N 6,59	6,66 %

Wegen seiner leichten Darstellung, seiner Schwerlöslichkeit und seiner charakteristischen Farbe und Form bietet dieser Körper ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für selbst kleine Mengen Stilbendiamin.

Stilbendiamin und Cuminol.

2 Teile Base (1 Mol.) und 3 Teile Cuminol (2 Mol.) werden innig gemischt und etwas erwärmt. Setzt man nun

zu der Lösung wenig Alkohol, so erstarrt sie zu einem Kristallbrei, den man mit viel Alkohol auskocht. Beim Erkalten kristallisieren dünne, glänzende, weisse, viereckige Blättchen. Sie sind in Wasser und kaltem Alkohol nicht löslich, schwer in heissem Alkohol, leicht in Benzol und Äther. Schmp. 168°.

Analyse:

0,1389 gr Substanz lieferten 7,5 ccm Stickstoff bei 23° und 743 mm Druck = 5,95 % N.

Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2$
N 5,95	5,93 %.

Trockne Destillation von Stilbendiaminhydrochlorat.

Wie schon früher erwähnt, destilliert Stilbendiamin nicht unzersetzt. In der Hoffnung nun, beim Destillieren des salzsauren Salzes durch Ammoniakabspaltung ein Imin daraus zu erhalten, wie Ladenburg[28]) dasselbe beim Äthylendiamin etc. ausführte, erhitzte ich kleine Mengen des Salzes im Reagensrohr über freiem Feuer. Es bilden sich gelbe, undurchsichtige Dämpfe, und es setzt sich eine gelbe, anfangs zähe, später fest werdende Masse an den kalten Wänden ab. Dabei bildet sich viel Kohle, und die Masse riecht stark nach Benzonitril. Ist alles sublimiert, so kocht man mehrere Male mit Salzsäure-haltigem Wasser aus und filtriert vom Harz ab. Beim Erkalten scheidet die Lösung einen weissen Körper, das salzsaure Salz einer Base, ab. In der heissen Lösung wird mit Natronlauge die Base gefällt und mit Äther extrahiert. Dieselbe kristallisiert aus Äther in kleinen, weissen Nadeln, die nicht scharf zwischen 230—240° schmelzen. Sie ist nicht löslich in Wasser, schwer in Äther, leichter in Alkohol.

Wie schon gesagt, wurde bei diesem Prozesse ein Stilbenimin erwartet nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH - NH_2 \\ | \\ C_6H_5CH - NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5CH \\ | \\ C_6H_5CH \end{matrix} \!\!> NH + NH_3.$$

Die Analyse widersprach dem jedoch:

0,1325 gr Substanz gaben 0,4106 gr $CO_2 = 84{,}52\,\%$ C und 0,0715 gr $H_2O = 6{,}00\,\%$ H.

0,1563 gr lieferten 13,25 ccm N bei 9° und 738 mm Druck = 9,89 % N.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_2$	für $C_{21}H_{16}N_2$
C 84,52	84,84	85,1 %
H 6,00	5,72	5,48 %
N 9,89	9,43	9,46 %.

Das Sulfat der Base ist in heissem Wasser löslich; ebenfalls das salzsaure Salz, welches man beim Lösen der Base in kochender Salzsäure erhält. Versetzt man eine heisse Lösung der Base in Salzsäure mit Platinchlorid, so scheidet sich beim Erkalten ein dunkelgelber Niederschlag aus, das Platindoppelsalz. Aus Weingeist kristallisiert es in farnkrautartigen Kristallen mit $1^1/_2$ Mol. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{16}N_2.HCl)_2\ PtCl_4 + 1^1/_2$ aq
H_2O 2,56	2,6 %
Pt 18,64	18,9 %.

Die Base hat grosse Ähnlichkeit mit Lophin und ist vielleicht identisch damit. Wahrscheinlich wird durch eine schwer zu beseitigende Verunreinigung der Schmelzpunkt nicht scharf gefunden. Eine eingehendere Untersuchung konnte jedoch wegen Mangel an Substanz nicht vorgenommen werden, da die Ausbeute bei der Destillation eine zu geringe ist.

II. Furfurin.

Das Furfurin stellte ich mir nach der Methode von Bertagnini[3]) dar. Furfuramid wird $^1/_2$ Stunde auf 120° erhitzt, in Alkohol gelöst und Oxalsäure zugesetzt. Das

sich abscheidende oxalsaure Furfurin löste ich in dem 50fachen Volumen kochenden Wassers, filtrierte und liess das Furfurin auskristallisieren. Diese Methode gab mir bessere Ausbeute als die von Fownes[29]) angegebene.

Reduktion des Furfurins.

5 gr Furfurin werden in 40 gr abs. Alkohol gelöst. In die Lösung trägt man dann nach und nach unter Umschütteln 3 gr Na ein, wobei die Temperatur innerhalb der Grenzen von 60—65° zu halten ist. Führt man die Reduktion bei Siedhitze des Alkohols, wie beim Amarin, aus, so erhält man nur Harz; ist die Temperatur zu niedrig, so bleibt zu viel Furfurin unverändert. Wird die Lösung wegen des gebildeten Natriumalkoholates zu dick, so setzt man noch 20—25 gr Alkohl zu und trägt den Rest des Natriums ein. Man giesst die Lösung dann unter Umschütteln in Wasser, wobei sich ein dunkelgelber, zäher Körper abscheidet, resp. ein Öl, das jedoch bald fest wird. Schüttelt man die Lösung jetzt tüchtig, so ballt sich der gelbe Körper zusammen und sinkt zu Boden. Die Flüssigkeit wird hierauf abgegossen; in derselben scheidet sich nach kurzer Zeit das unveränderte Furfurin (und solches ist stets vorhanden) ab.

Der gelbe Körper kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmp. 174°. Sie sind in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich.

Die Ausbeute ist sehr gering, circa 3 % vom angewandten Furfurin. Nach Analogie des Amarins müsste dieser Körper die Formel:

$$\begin{array}{l} C_4H_3OCH - N = CHC_4H_3O \\ \quad\quad\quad\; | \\ C_4H_3OCH - N = CHC_4H_3O \end{array}$$

haben, und die Analyse bestätigt es:

0,1352 gr Substanz gaben 0,3429 gr CO_2 = 69,17 % C und 0,0629 gr H_2O = 5,16 % H.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_4$
C 69,17	68,96 %
H 5,16	4,60 %.

Dieser Körper $C_{20}H_{16}N_2O_4$ wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Furfurol und eine neue Base gespalten. Treibt man das Furfurol mit Wasserdampf über, versetzt die rückständige Lösung mit Natronlauge und extrahiert mit Äther, so hinterbleibt nach Verdampfen desselben die Base in nadelförmigen Kristallen. Derselben wäre also folgende Formel zuzuschreiben:

$$\begin{array}{l} C_4H_3OCH - NH_2 \\ | \\ C_4H_3OCH - NH_2. \end{array}$$

Das salzsaure Salz erhält man beim Kochen der Base mit Salzsäure. Es ist in Alkohol unlöslich, in Wasser schwer löslich und kristallisiert in dunkelbraunen Prismen.

Litteratur-Nachweis.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 52, 359; Compt. rend. 1845 S. 33; Ann. chim. phys. [3] 1, 306; Jahr. 25, 538. 2) Ann. 54, 363. 3) Ann. 88, 127; Jahresber. 1853 S. 471. 4) Ann. 93, 327. 5) Jahresbericht 1858, 358; Petersb. Acad. Bull. XVII 38; Ann. 110, 78. 6) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 6, 1253; Berichte 8, 933. 7) Berichte 13, 706. 8) Ann. 203, 309. 9) Berichte 13, 1436. 10) Ber. 15, 1269. 11) Ber. 15, 1495. 12) Berichte 15, 2410. 13) Berichte 15, 2331. 14) Berichte 16, 1272. 15) Berichte 18, 1670. 16) Berichte 18, 1678. 17) Berichte 18, 1849. 18) Berichte 18, 3077. 19) Journ. f. prakt. Chemie N. F. 27, 295. 20) Ber. 19, 748; Ann. 241, 328. 21) Ann. 241, 329. 22) Ann. 245, 285. 23) Berichte 21, 792. 24) Ann. 111, 142. 25) Ann. 135, 181. 26) Journ. of the chem. Society 49 (1886), 825. 27) Ber. 19, 748; Ann. 241, 328. 28) Berichte 21, 758; Ber. 18, 2956. 29) Ann. 54, 52.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. O. Fischer im Erlanger Universitätslaboratorium im Wintersemester 1888/89 und im Sommersemester 1889 ausgeführt.

An dieser Stelle sage ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung, welche derselbe jederzeit mir bei der Ausführung dieser Arbeit zugewendet hat.

Erlangen, im Juli 1889.

Gustav Grossmann.